Ueber

1, 3, 4-Methyltoluylendiamin

und einige Condensationsprodukte desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Karl Friedrich Stephan

aus Berlin.

1892.

Berlin.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstrasse 45/46.

Seinem lieben Vater

dem

Chemiker Herrn **Oskar Stephan**

in kindlicher Dankbarkeit

gewidmet

vom

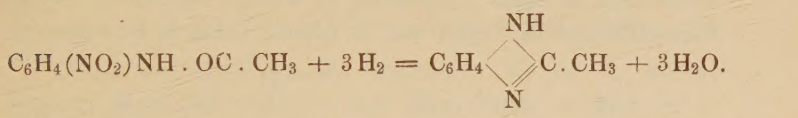
Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0006

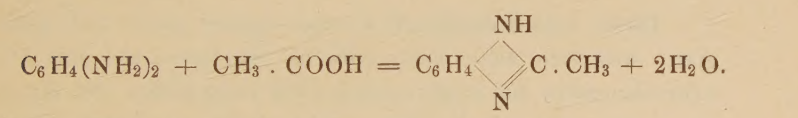
Ueber 1, 3, 4-Methyltoluylendiamin und einige Kondensationsprodukte desselben.

Von den drei isomeren Diaminen des Benzols und seinen Homologen haben bekanntlich die Orthodiamine das Interesse der Chemiker ganz besonders in Anspruch genommen, weil eben diese durch die benachbarte Stellung ihrer Amidogruppen sehr geneigt sind, Verbindungen mit ringförmiger Atomverkettung zu bilden. So erhält man z. B. durch Reduktion von Orthonitroacetanilid mit Zinn und Salzsäure Phenyläthenylamidin[1])



$$C_6H_4(NO_2)NH.OC.CH_3 + 3H_2 = C_6H_4 \begin{cases} NH \\ \diagup\!\diagdown \\ N \end{cases} C.CH_3 + 3H_2O.$$

Dasselbe Amidin oder dieselbe Anhydrobase entsteht auch, wenn Orthodiamine mit Säuren erhitzt werden[2]), z. B.



$$C_6H_4(NH_2)_2 + CH_3.COOH = C_6H_4 \begin{cases} NH \\ \diagup\!\diagdown \\ N \end{cases} C.CH_3 + 2H_2O.$$

Aehnliche Verbindungen erhielt auch Ladenburg[3]) durch Einwirkung von Aldehyden auf die oben genannten Diamine. Die Konstitution dieser Körper wurde von O. Hinsberg[4]) aufgeklärt und fand er, dass sie nach folgendem Schema zu deuten sind.

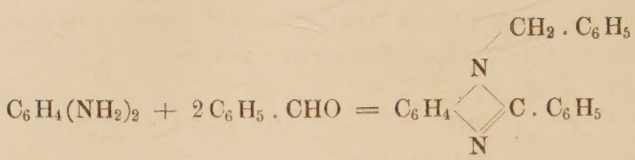
---

[1]) Hobrecker und Hübner, Annalen **209**, 330.

[2]) Berichte XIX, 1755; VIII, 677 und X, 1123.

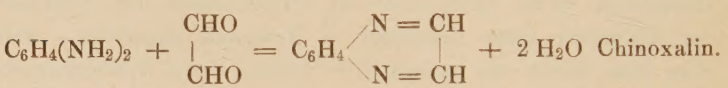
[3]) Aldehydinbasen von Ladenburg, Berichte XI, 590.

[4]) Hinsberg, Annalen **237**, 327; Berichte XVII, 319 u. Körner, Berichte XVII, Ref. 523.

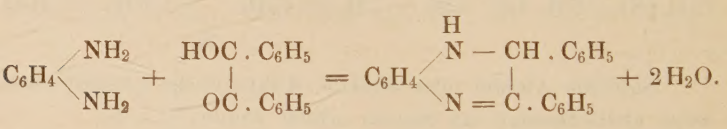


Benzaldehydin.

Ein neues sehr interessantes Gebiet wurde von Hinsberg[1]) erschlossen, indem er Orthodiamine mit Dicarbonylverbindungen kondensierte und so zu basischen Körpern vom Typus des Chinoxalins kam, z. B.



In jüngster Zeit wurden von O. Fischer[2]) durch Erhitzen von Orthodiaminen mit Benzoïn Dihydrochinoxaline gefunden, welche um so mehr untersucht zu werden verdienen, als sie Farbstoffcharakter zeigen und in Lösung prächtig fluorescieren.



Dieser soeben angeführte Prozess verläuft jedoch nicht ganz glatt, weil sich stets durch teilweise Oxydation aus dem Dihydrochinoxalin das entsprechende Chinoxalin bildet, und lag es nun nahe, dass die Reaktion vollständiger von statten gehen würde, ohne Bildung dieses Nebenproduktes, wenn man substituierte Diamine zur Anwendung brächte; es wurden daher diese Körper in den Bereich der Untersuchung gezogen.

O. Fischer und M. Busch[3]) liessen daher aus dem oben angeführten Grunde Benzoïn auf β-Phenyl-*o*-naphtylendiamin ein-

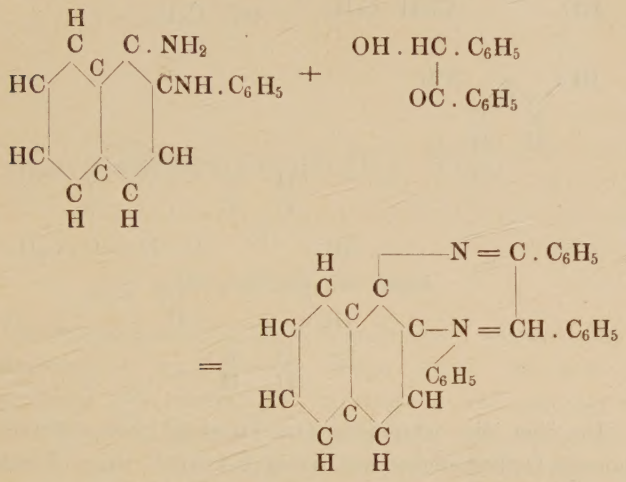
---

[1]) Hinsberg, Annalen 237, 327; Hinsberg, Berichte XVII, 319 und Körner, Berichte XVII, Ref. 573.

[2]) O. Fischer, Berichte XXIV, 719.

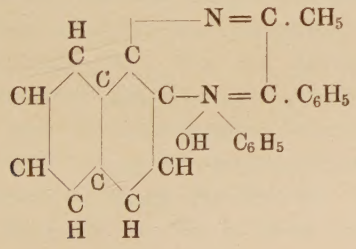
[3]) O. Fischer und M. Busch, Berichte XXIV, 1870.

wirken, und bestätigte sich ihre Annahme, indem sie fast ausschliesslich zu dem Dihydrochinoxalin gelangten.



1, 2, 3-Triphenyläther-α-β-hydronaphtochinoxalin.

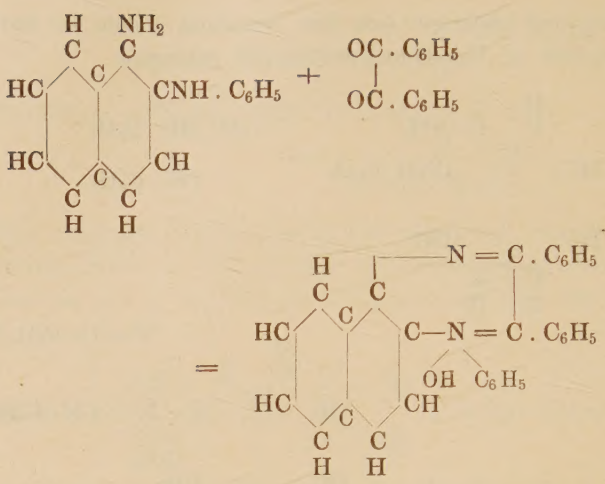
Wird nun dieser soeben angeführte Körper in der bekannten Weise mit Salzsäure und Eisenchlorid oxydiert, so erhält man eine Azoniumbase, »1, 2, 3-Triphenyläther α-β-naphtazoniumhydroxyd«



die prächtig fluoresciert und von der es den beiden oben genannten Herren zu beweisen gelang, dass dieselbe mit der von O. N. Witt[1]) aus Benzil und β-Phenyl-o-naphtylendiamin dargestellten Phenazoniumbase identisch[2]) sei.

[1]) Berichte XX, 1183.

[2]) O. Fischer und M. Busch, Berichte XXIV, 2679.



Da über die entsprechenden Vorgänge bei anderen substituierten Orthodiaminen nur wenig bekannt[1]) ist, so beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit den analogen Reaktionen bei dem 1, 3, 4-Methyltoluylendiamin, sowie mit einigen Kondensationen und Salzen.

[1]) Vergl. O. Fischer u. L. Sieder, Ber. XXIII, 3798, P. Jakobsohn und W. Fischer, Berichte XXV, 992.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Base.

Das Ausgangsmaterial, *m*-Nitro-*p*-Toluidin, wurde in der von Gattermann[1]) beschriebenen Weise durch Nitrieren von *p*-Acetotoluid und nachheriges Verseifen der Acetylgruppe dargestellt. Dieser Körper wurde nun mit der berechneten Menge Jodmethyl und etwas Methylalkohol in Schiessröhren eingeschlossen (20 g Nitrotoluidin auf 18,5 g Jodmethyl) und etwa zehn bis zwölf Stunden auf 100° C. erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Röhren, da stets noch etwas Druck darin war, vorsichtig geöffnet, der braun-schwarze Inhalt durch Erwärmen auf dem Wasserbad verflüssigt und in einem Kolben mit Alkali gut durchgeschüttelt, um gebildete Jodwasserstoffsäure zu binden; alsdann extrahierte man mit Aether, wobei die Methylverbindung in Lösung ging. Um nun das gewünschte monomethylierte Diamin von dem etwa noch gebildeten zweifach methylierten oder auch von unverändertem Nitrotoluidin zu trennen, wurde die ätherische Lösung mit Salzsäure unterschichtet und allmählich die berechnete Menge Natriumnitrit in Lösung hinzugefügt, wobei die Farbe von rot in braun überging. Die von Salzsäure getrennte ätherische Lösung wurde darauf tüchtig mit Wasser gewaschen und der Aether abdestilliert; es blieb ein braunes Oel, welches nach Verlauf von einigen Stunden zu centimetergrossen Krystallen vom Schmelzpunkt 42—45° C. erstarrte.

---

[1]) Gattermann, Berichte XVIII, 1487.

Gattermann stellte das 1, 3, 4-Methyltolnylendiamin mit Uebergehung des Nitrosamins durch direkte Reduktion dieses methylierten Nitrotoluidins dar, und wurde auch bei der Anfertigung dieser Arbeit jene Vorschrift einige Male in Anwendung gebracht, doch wollte es scheinen, als ob die so erhaltene Base weniger rein, als die aus dem Nitrosamin gewonnene sei, und wurde daher bald wieder die oben angeführte Methode benützt.

Jenes Nitrosamin wurde nun mit wenigen Tropfen Aether unter gelindem Erwärmen in Lösung gebracht und mit Zinn und Salzsäure reduziert, die Base mit Alkali freigemacht und ausgeäthert. Die ätherische Lösung ist anfangs nur wenig gefärbt, an der Luft und dem Licht tritt aber bald eine teilweise Zersetzung unter Blaufärbung ein. Trocknet man nun den Aether mit Kalihydrat, so erhält man nach dem Abdestillieren zunächst ein schmutzig-braunes Oel, aus dem nach 1—2 Stunden die Base in Blättchen auskrystallisiert. Der Krystallbrei wurde abgesaugt und mit stark verdünntem Alkohol gewaschen. Die Krystalle wurden möglichst schnell auf Thon oder durch Auspressen zwischen Fliesspapier getrocknet, da diese Base in feuchtem Zustande ganz ungemein zersetzlich ist. Versuche, die Base durch Umkrystallisieren zu reinigen, erwiesen sich trotz Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel als erfolglos, da die Base hierbei eine erneute Zersetzung erfährt, so dass durch die ganze Operation nicht nur keine Reinigung, sondern nur ein grosser Verlust an Material bewirkt wird. Etwas besser ging es, wenn man statt der gewöhnlichen organischen Lösungsmittel Schwefelwasserstoffwasser nahm, wie es ja auch Gattermann[1]) empfiehlt, jedoch musste auch hiervon Abstand genommen werden, weil die Ausbeute an wirklich reinem Material so gering war, dass an ein erfolgreiches Weiterarbeiten nicht zu denken gewesen wäre. Diese für die ganze Arbeit sich so unangenehm bemerkbar machende Zersetzlichkeit war nicht nur durch den Sauerstoff der Luft und die Feuchtigkeit derselben bedingt, sondern auch die Einwirkung des Lichtes rief schon eine starke Färbung der trockenen Base hervor, selbst wenn man dieselbe

[1]) Berichte XXIII, 1487.

in einem mit Wasserstoff gefüllten Exsiccator auch nur dem zerstreuten Tageslicht aussetzte. Dem entsprechend gelang es auch, Albuminpapier mit einer Lösung der Base so zu präparieren, dass dasselbe, ähnlich dem mit Silber präparierten, durch das Tageslicht tief blau-braun gefärbt wurde.

Es sei hier noch bemerkt, dass gerade die Reindarstellung der aus der Base erhaltenen Körper keine ganz leichte und aus den oben angeführten Gründen stets mit einem mehr oder minder grossen Verlust an Material verbunden war. Die Ausbeute an Base betrug im Durchschnitt nur etwa 22 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

Die sonstigen, von Gattermann gemachten Beobachtungen über diesen ungemein reaktionsfähigen Körper können nur bestätigt werden.

Schmelzpunkt 42—44° C; sehr leicht löslich in Aether und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Ligroïn, in Wasser ist die Base jedoch ganz unlöslich.

Die Analyse der im evakuierten Exsiccator getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0.2073 g Substanz ergaben 0.5365 g CO_2 und 0.1643 g Aq.
0.2269 g Substanz ergaben bei 762 mm B. u. 15° 39.8 qcm N.

Berechnet für $C_8H_{12}N_2$		Gefunden
C	70.59	70.57 pCt.
H	8.82	8.82 »
N	20.59	20.63 »
	100.00	

Salze des 1, 3, 4-Methyltoluylendiamin.

Salzsaures Salz.

Dasselbe wurde durch Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure dargestellt und fällt sofort krystallinisch aus. Für die Analyse wurde das Salz aus Alkohol umkrystallisiert, indem man das Lösungsmittel nahezu im evakuierten Exsiccator verdunsten liess. Der so erhaltene Körper bildet in reinem Zustande sehr schöne, rhombische, glashelle Blättchen, die bei 172—184° C schmelzen. In Wasser

ist das salzsaure Salz sehr leicht löslich, an der Luft zieht es unter Zersetzung und Rotfärbung Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einem dicken Brei.

Der Analyse zufolge liegt ein Monochlorhydrat vor:

0.2755 g Substanz ergaben 0.2268 g Chlorsilber.

Ber. für $C_8H_{12}N_2 . HCl$	Gefunden
Cl 20.58	20.37 pCt.

Schwefelsaures Salz.

Das schwefelsaure Salz erhält man aus der alkoholischen Lösung der Base durch Zugabe von etwas verdünnter Schwefelsäure; nach dem Verdunsten des Alkohols scheidet sich das gesuchte Salz in langen, rötlichen Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol in trockenem Zustande vollkommen weiss erscheinen, die aber noch in weit höherem Maasse, wie es schon bei dem salzsauren Salz beobachtet wurde, unter Anziehung von Feuchtigkeit sich rot färben, und war es aus jenem Grunde leider unmöglich, eine Analyse von diesem Körper auszuführen. Auch hier ist der Schmelzpunkt nicht scharf; er liegt zwischen 206 und 209° C., und färbt sich das Salz beim Schmelzen blau-grün, in Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

Pikrat. $C_7H_6NH_2 . NH . CH_3 . C_6H_2 . OH . (NO_2)_3$.

Eine kalt gesättigte, alkoholische Lösung der Base und eine ebensolche von Pikrinsäure wurden heiss zusammengebracht. Beim Erkalten schied sich das Pikrat in schönen gelben Krystallen ab; durch Umkrystallisieren aus Alkohol liessen sich dieselben leicht rein erhalten und schmolzen sie bei 164° C. Es ist fast unlöslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es nur schwer. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat.

0.1670 g Substanz lieferten bei 736 mm B. und 21° 29 ccm N.

Berechnet für $C_8H_{12}N_2 . C_6H_2 . OH . (NO_2)_3$	Gefunden
N 19.17	19.13 pCt.

Oxalat. $C_7H_6 . NH_2NH . CH_3 . (COOH)_2$,

wurde ebenso wie das Pikrat dargestellt; Schmelzpunkt 124° C. Beim Erhitzen auf über 100° C. wird es violett. Zur Reindarstellung wurde es aus Alkohol umkrystallisiert und stellt es so schöne, farblose Nadeln dar; dieselben sind in heissem Wasser wenig, in kaltem unlöslich; unlöslich in Ligroïn und Benzol.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1728 g Substanz entsprachen 0.0952 g Aq und 0.3351 g CO_2.

	Berechnet für $C_7H_6 . NH_2 . NH . CH_3 . C_2O_4H_2$	Gefunden
H	6.19	6.12 pCt.
C	53.10	52.93 »

Condensationen der Base.

Methenylmethyltoluylenamidin.

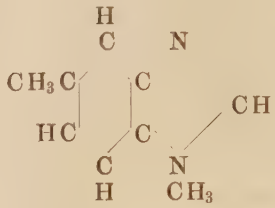
Eine concentrierte, alkoholische Lösung der Base wurde mit dem Vierfachen der berechneten Menge Ameisensäure ungefähr acht Stunden in einem Kölbchen am Rückflusskühler erhitzt und nach dem Erkalten die ganze Masse langsam in eine gut gekühlte, concentrierte Sodalösung gegossen; nachdem die Entwicklung von Kohlensäure vorüber war, wurde mit Aether extrahiert. Die Formylverbindung geht hierbei in den Aether und wird nach dem Abdestillieren desselben in gelblichen Nadeln erhalten, welche durch Umkrystallisieren aus Aether in ganz reinem Zustand als glashelle, bis zwei Centimeter lange Nadeln erscheinen, deren Schmelzpunkt bei 94° C. liegt. Diese Verbindung ist unlöslich in kaltem, wenig in heissem Wasser löslich, leicht hingegen in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1763 g Substanz entsprachen 0.1128 g Aq und 0.4759 g CO_2.
0.1958 g Substanz ergaben bei 750 mm B. und 7° 31.2 ccm N.

	Ber. für $C_9H_{10}N_2$	Gefunden
C	73.9	73.6 pCt.
H	6.8	7.1 »
N	19.1	19.0 »

Hieraus ergiebt sich die Constitution wie folgt:

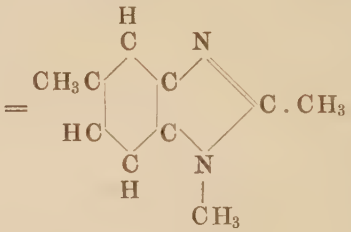


Aethenylmethyltoluylenamidin.

Drei Gramm der Base wurden in Alkohol gelöst und circa zehn Stunden mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht, dann die ganze Masse noch heiss in kaltes Wasser gegossen; dabei schied sich die Acetylverbindung als braunes Oel am Boden des Gefässes ab und wurde bald krystallinisch, während sich noch ein anderer Teil nach einigen Stunden in schönen, arblosen Nadeln absetzte; beide Teile wurden durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser oder Benzol-Ligroïn gereinigt.

Bildungsgleichung:

$$C_6H_3 . (CH_3)NH_2NH . CH_3 + CH_3 . COOH$$



In reinem Zustande bildet die Acetylverbindung schöne, weisse, lange Nadeln, die bei 142° schmelzen. Die Ausbeute an reinem Material betrug 1.5 g. In Aether und Alkohol ist dieser Körper leicht, etwas schwerer in Benzol und noch schwerer in Ligroïn löslich. Beim längeren Erhitzen auf über 100° C. zersetzt sich dieses Amidin unter Violettfärbung, weshalb es für die Analyse im evakuierten Exsiccator getrocknet werden musste.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

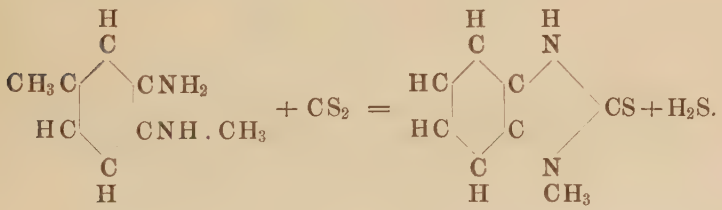
0.1838 g Substanz ergaben 0.1200 g Aq und 0.5046 g CO_2.
0.2033 g Substanz lieferten bei 735 mm B. und 20° 32.75 ccm N.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2$	Gefunden
C	75.0	75.0 pCt.
H	7.5	7.2 »
N	17.5	17.8 »

Methyltoluylensulfoharnstoff.

Etwa zwei Gramm der Base wurden in Alkohol gelöst und mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff versetzt, wobei sich bereits eine Reaktion durch Erwärmen der Flüssigkeit bemerkbar machte; man erhitzte noch einige Zeit am Rückflusskühler und destillierte schliesslich den überschüssigen Alkohol und Schwefelkohlenstoff ab. Es blieb eine weisse Masse zurück, die sich an der Luft leicht bräunte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Sulfoharnstoff in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 194° C.

Bildungsgleichung:



Dieser Körper ist unlöslich in Aether, wenig in Benzol oder Ligroïn, leicht hingegen in Alkohol.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

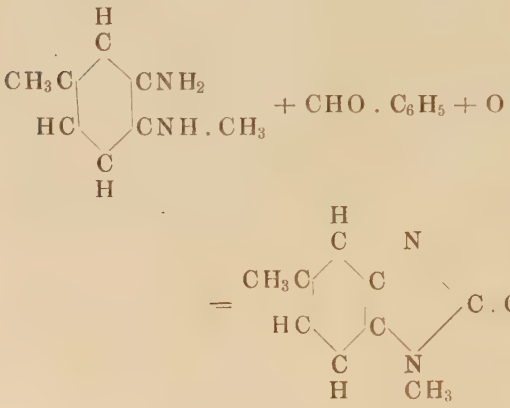
0.2106 g Substanz ergaben 0.2924 g SO_4.
0.1507 g Substanz ergaben 0.0785 g Aq und 0.3339 g CO_2.

	Ber. für $C_9H_{10}N_2S$	Gefunden
S	17.9	17.7 pCt.
C	60.67	60.43 »
H	5.6	5.7 »

Benzenylmethyltoluylenamidin.

Berechnete Mengen der Base und Benzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung zusammengebracht und einige Zeit erhitzt; nach dem Erkalten schieden sich gelbe Krystalle ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren[1]) aus Alkohol fast weiss wurden. Schmelzpunkt 126—127° C. Es ergaben 2 g der Base eine Ausbeute von 2.5 g Dieses Amidin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht aber in Benzol, Alkohol und Aether.

Bildungsgleichung:



Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1464 g Substanz ergaben 0.0909 g Aq und 0.4319 g CO_2.

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2$	Gefunden
C	81.08	80.45 pCt.
H	6.3	6.5 »

Platindoppelsalz.

Eine alkoholische Lösung des oben genannten Aldehydins wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt; es fällt dabei das Platindoppelsalz sofort in feinen, gelben Kryställchen aus, die abfiltriert und gut mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen wurden. Der Schmelzpunkt liegt über 300° C.

[1]) Vergl. O. Fischer, Ber. XXV, 2826, Umwandlung von Benzylidenverbindungen in Anhydrobasen beim häufigen Umkrystallisiren.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.2314 g Substanz ergaben 0.0526 g Platin.

Ber. für $(C_{15}H_{16}N_2 . HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	22.53	22.73 pCt.

Kondensation mit *o*-Nitrobenzaldehyd

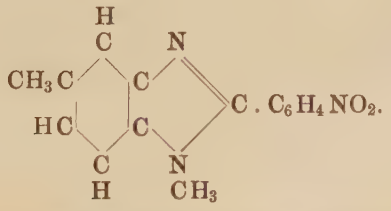
wurde ebenso dargestellt wie das oben behandelte Methyltoluylenbenzaldehydin; nur ist zu bemerken, dass die schönen roten Tafeln, in welchen dieser Körper zuerst erscheint, allmählich an der Luft in eine gelbe Art übergehen, und konnte nur diese analysiert werden; der Schmelzpunkt derselben liegt bei 152 bis 153° C, die roten Tafeln zeigten keinen konstanten Schmelzpunkt, sondern stieg derselbe beständig nach jedem Umkrystallisieren; der am niedrigsten gefundene lag bei 78—80° C.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1887 g Substanz ergaben 0.0938 g Aq und 0.4619 g CO_2.
0.1903 g Substanz ergaben bei 737 mm B. und 17° 27 qcm N.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_2$		Gefunden
C	67.42	67.4 pCt.
H	4.87	5.3 »
N	15.73	15.9 »

Hieraus folgt die Konstitutionsformel



Analog dem oben angeführten Körper erhielt man die

Kondensation mit *p*-Nitrobenzaldehyd,

und zeigt dieses Aldehydin ähnliche Eigenschaften wie sein soeben beschriebenes Isomeres, das Methyltoluylenorthonitrobenzaldehydin, also wie jenes leicht löslich in Alkohol und Aether,

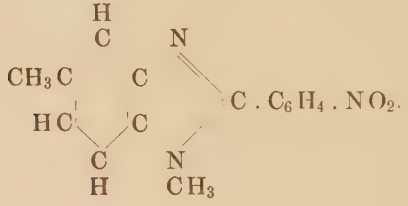
etwas schwerer in Benzol und Ligroïn; es krystallisiert in braunen Nadeln, die bei 86° C schmelzen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1880 g Substanz ergaben 0.0818 g Aq und 0.4648 g CO_2.
0.1947 g Substanz ergaben bei 726 mm B. und 10° 28 qcm N.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_2$		Gefunden
C	67.42	67.4 pCt.
H	4.87	4.8 »
N	15.73	15.9 »

Die Constitutionsformel ist wie folgt:



Kondensation mit Salicylaldehyd.

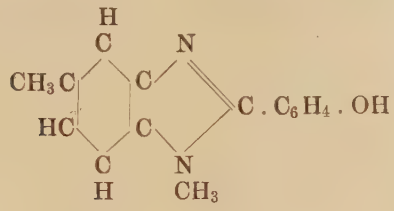
Monomethyltoluylensalicylaldehydin wurde bei der Kondensation mit Salicylaldehyd erhalten; das erste, noch unreine Produkt zeigte eine gelbliche Färbung, welche jedoch nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol oder aus einem Gemenge von Benzol und Ligroïn, sowie durch Nachwaschen der auf ein Filter gesammelten Krystalle ganz verschwindet. Die so erhaltenen schönen, weissen Nadeln schmelzen scharf bei 180° C. Die Ausbeute war nur gering.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1711 g Substanz ergaben 0.0931 g Aq u. 0.4743 g CO_2.

Berechnet für $C_8H_9N_2 . C_6H_4 . C . OH$		Gefunden
C	75.63	75.6 pCt.
H	5.87	6.0 »

Die Konstitutionsformel ist demnach:



Einwirkung von Benzoïn auf die Base.

Zwei Gramm der Base wurden mit der berechneten Menge Benzoïn (3.1 g) in ein mit Kohlensäure gefülltes Rohr eingeschlossen und während sechs Stunden bei 140° C zusammengeschmolzen. Das Reaktionsprodukt wurde sodann in heissem Alkohol gelöst, und krystallisierte nach dem Erkalten das Dihydrochinoxalin in unscheinbaren Formen aus, ein Teil der Masse war jedoch verharzt und konnte nicht mehr zur Krystallisation gebracht werden. Aus einem Gemenge von 1 Vol. Benzol und 2 Vol. Ligroïn wurde das eben erwähnte Produkt umkrystallisiert und schieden sich dabei zwei Formen neben einander aus, nämlich eine gelbe und eine rote Art; dieselben wurden mechanisch getrennt, und jede für sich umkrystallisiert. Man erhielt so ziemlich reine Produkte von beiden und zwar bildete die rote Art sphäroïdisch angeordnete Nadeln, die bei 130° C schmelzen, während der gelbe Körper schöne, gut ausgebildete, centimeterlange Prismen bildet. Der Schmelzpunkt liegt hier bei 135° C. Die rote Art liess auf ein sauerstoffhaltiges, also auf ein Oxydationsprodukt, schliessen, leider war die vorhandene Menge nicht ausreichend, um zuverlässige Analysen anzufertigen.

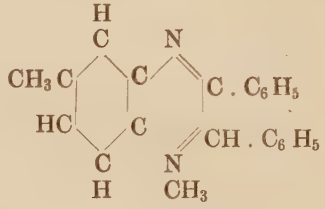
Die gelbe Art zeigt aber alle Eigenschaften der Dihydrochinoxaline, sie fluoresciert in Lösung sehr schön rot-gelb und ist in saurer Lösung tief rot.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1688 g Substanz ergaben 0.0935 g Aq u. 0.5268 g CO_2.
0.1487 g Substanz ergaben bei 726 mm B. u. 19° 12.2 qcm N.

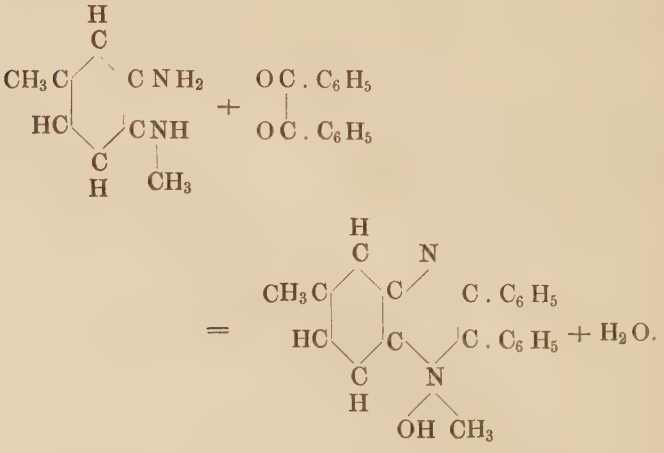
Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2$		Gefunden
C	84.62	85.07 pCt.
H	6.41	6.2 »
N	8.97	9.0 »
	100.00	

Aus dieser Analyse lässt sich mit ziemlicher Sicherheit folgende Konstitution schliessen:



Einwirkung von Benzil auf die Base.

Nach den Untersuchungen von Kehrmann und Messinger[1]) war zu erwarten, dass man durch Einwirken von Benzil auf das Methyltoluylendiamin eine Azoniumbase von folgender Konstitution erhalten würde:



[1]) Berichte XXIV, 1239, 1799

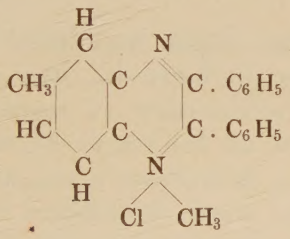
Zu diesem Zwecke wurden zwei Gramm der Base mit der berechneten Menge Benzil und Salzsäure in alkoholischer Lösung längere Zeit erwärmt; nach dem Erkalten und nachdem ein Teil des Lösungsmittels verdampft war, schied sich das salzsaure Salz der Azoniumbase in schönen, gelben Nadeln ab; dieselben wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und schmolzen unscharf bei 89° C. In Bezug auf seine Löslichkeit zeigte das Salz ganz das Verhalten ähnlicher salzsaurer Salze. Löslich in Alkohol und Wasser.

Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.316 g Substanz ergaben 0.1305 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{22}H_{12}N_2 . Cl$	Gefunden
Cl 10.24	10.22 pCt.

Demnach wäre die Konstitution dieses Salzes:



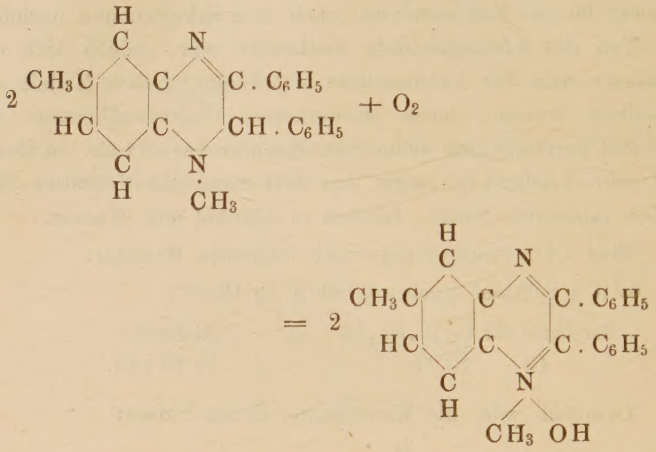
Es wurde nun versucht, durch Versetzen mit Alkali und Ausäthern der Flüssigkeit die freie Azoniumbase darzustellen, doch gelang es auch nach vielfachen Versuchen nicht, ein krystallinisches Produkt nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung zu erhalten, man erhielt nur harzige Massen und musste der Versuch als gescheitert betrachtet werden.

Oxydation des Monomethyldiphenyldihydrotoluchinoxalins.

Es war von vornherein beabsichtigt gewesen, die von O. Fischer und M. Busch[1]) gefundene Reaktion, nämlich dass man durch Oxydation des mit Benzoïn erhaltenen Dihydro-

[1]) Berichte XXIV, 1870.

chinoxalin dieselbe Azoniumbase erhält, welche man durch Einwirken von Benzil erhalten hat, anzuwenden.



Da es nun nicht möglich war, durch Kondensation des Methyltoluylendiamins mit Benzil den oben genannten Körper darzustellen, so war es interessant, zu untersuchen, ob derselbe nicht durch Oxydation aus dem Dihydrochinoxalin erhältlich sei.

Zu der salzsauren, alkokolischen Lösung des Methyldiphenyldihydrotoluchinoxalins wurde in Siedehitze Eisenchloridlösung hinzugefügt, bis eine Entfärbung der tiefroten Flüssigkeit eingetreten war, nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad schied sich nun das Eisendoppelsalz der Azoniumbase in einem dichten Brei von gelben Nädelchen ab; dieselben wurden abgesaugt nnd durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt 118° C. Es ist löslich in Wasser und Alkohol.

Die Analyse des Eisendoppelsalzes ergab folgendes Resultat:

0.4552 g Substanz ergaben 0.0707 g Fe_2O_3.

Ber. für $C_{22}H_{19}N_2Cl \cdot FeCl_3$		Gefunden
Fe	11.0	10.8 pCt.

Dieses Eisensalz wurde nun in Wasser gelöst und versucht, mit Alkali die Azoniumbase frei zu machen, die ganze Masse wurde ausgeäthert, und blieb nach dem Abdestillieren des

Aethers wiederum ein braungelbes Oel zurück. Dieses Oel zeigte in Bezug auf Farbe und Fluorescenz genau dieselben Eigenschaften wie jenes, das man aus dem Hydrochlorat des Diphenyldihydrochinoxalins erhält. Es wollte auch hier nicht gelingen, aus dem Oel die freie Azoniumbase zu isolieren.

Um nun aber einen Identitätsbeweis jener beiden nicht zugänglichen Körper zu liefern, führte man das Hydrochlorat des Diphenyldihydrochinoxalins in ein Eisensalz über, welches dieselben Eigenschaften wie das oben beschriebene zeigt. Schmelzpunkt 118° C.

Vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Herrn Prof. Dr. O. Fischer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem oben genannten Herrn, besonders aber Herrn Dr. Max Busch meinen herzlichsten Dank für den freundlichen Rat auszudrücken, mit dem sie meine Arbeit in der liebenswürdigsten Weise unterstützten.